creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264725

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2015년 2월

석사학위 논문

수소규소화 반응을 통한 마이크로파-박리된 그래핀 옥사이드와 실리콘 나노와이어 하이브리머의 합성과 특성 분석

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

신 동 희

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수소규소화 반응을 통한 마이크로파-박리된 그래핀 옥사이드와 실리콘 나노와이어 하이브리머의 합성과 특성 분석

Synthesis and Characterization of Microwave-Exfoliated Graphene Oxide and Silicon Nanowire Hybrimer via Hydrosilylation

2015년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

신 동 희

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수소규소화 반응을 통한 마이크로파-박리된 그래핀 옥사이드와 실리콘 나노와이어 하이브리머의 합성과 특성 분석

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

신 동 희

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

신동희의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 임 종 국 (인)

2014년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS ii
LIST OF TABLES iii
LIST OF SCHEMES iv
LIST OF FIGURES v
ABSTRACT vi

1. Introduction 1

2. Experimental Section 6

2.1. Generals 6

2.2. Synthesis 6

2.2.1. Synthesis of Silicon Nanowire(SiNW) 6

2.2.2. Synthesis of Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(MEGO) 8

2.2.3. Synthesis of Silicon Nanowire with Microwave-Exfoliated Graphene Oxide via Hydrosilylation 9

3. Results and Discussion 11

3.1. measurements 11

3.2. Characterization of Silicon Nanowire(SiNW) 11

3.3. Characterization of Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(MEGO) 19

3.4. Characterization of SiNW-MEGO Hybrimer 22

4. Conclusion 29

5. Reference 30

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

SiNW	Silicon Nanowire
MEGO	Microwave-Exfoliated Graphene Oxide
HF	Hydrofluoric Acid
H_2O_2	Hydrogen peroxide
㎛	Micrometer
nm	nanometer
Pt	Platinum
A.U.	Arbitrary Units
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
BET	Brunauer,Emmett and Telle
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy
G.O	graphite oxide
EDS	Energy dispersive spectroscopy

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 Processing - Synthesis of Graphite Oxide

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 Synthesis of compound 1

Scheme 2 Synthesis of compound 2

Scheme 3 Synthesis of compound 3

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 Electrochemical Energy Diagram and Catalytic-induced electrokinetics for autonomous Ag particle movement in bulk Si

Figure 2 FE-SEM images of Silicon wafer surface by immersing for 60s

Figure 3 FE-SEM images of Silicon wafer surface by spincoating

Figure 4 FE-SEM images of Before removing the Ag particles

Figure 5 FE-SEM images of Silicon Nanowires according to the concentration

Figure 6 FE-SEM images of Silicon Nanowire by ultrasonic

Figure 7 HRTEM images of Silicon Nanowire

Figure 8 FE-SEM images of (A) Graphite and (B) MEGO

Figure 9 HRTEM images of MEGO

Figure 10 XPS spectra of (A) Graphite Oxide (B) MEGO

Figure 11 FE-SEM images of SiNW-MEGO Hybrimer

Figure 12 **HRTEM images of SiNW-MEGO Hybrimer and EDS data**

Figure 13 **FT-IR spectra**

Figure 14 **XPS spectra of SiNW-MEGO Hybrimer**

Figure 15 **Raman spectra**

Figure 16 **BET surface area and pore size of SiNW-MEGO Hybrimer**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Microwave-Exfoliated Graphene Oxide and Silicon Nanowire Hybrimer via Hydrosilylation

Shin Dong Hee
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Silicon nanowire(SiNW)-graphene Hybrimer was synthesized from the reduced GO and SiNW via hydrosilylation in the presence of platinum catalyst. Single-crystalline SiNWs were fabricated by using an electroless metal assisted chemical etching of bulk silicon wafers with silver nanoparticles deposited by a spin-casting. The etching of SiNWs was carried out in an aqueous solutions of hydrofluoric acid and hydrogen peroxide. Free-standing SiNWs were then obtained using ultrasono-method in THF. GO was prepared by Hummer's method and reduced by a microwave to give a reduced grapheme which was used for the synthesis of SiNW-graphene Hybrimer. The morphology of SiNW-graphene Hybrimers were characterized by EDS, TEM, and FE-SEM. Covalent bond between graphene and SiNW was confirmed by using XPS, Raman, and FTIR spectroscopy. BET measurement showed that SiNW-graphene Hybrimer has a mesoporous.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

최근 10 여 년 동안 다양한 물질의 나노튜브 및 나노와이어 합성에 관한 많은 연구들이 진행되어옴에 따라 탄소 나노튜브와 반도체 물질 나노와이어에 관한 연구 결과들은 이들이 나노물질 개발에 이용될 수 있는 가능성을 충분히 보여주었다. 그 중 실리콘 나노와이어(SiNW)는 다양한 실리콘 소자에 여러 분야의 적용 가능성과 독특한 방향성의 특성 때문에 주목을 받고 있다. 또한 실리콘 나노와이어는 축 방향으로 전하나 광자를 효과적으로 전달할 수 있는 구조이므로 큰 장점을 갖는다. 1998년 나노 스케일의 실리콘 나노와이어가 개발된 이후로 큰 발전을 지금까지 이루고 있는데, 이는 지구상에서 두 번째로 풍부한 매장량, 주재료로서 폭넓고 깊은 연구 현황 등 조건이 갖추어져 있었기 때문이다. 또한 반도체 나노와이어는 일차원 나노구조로 전하의 이동에 최적화된 가장 저차원의 나노구조로 알려져 있으며, 다른 나노구조에 비해 전자소자 재료로서 가장 효율적이며, 가장 적합한 구조라고 할 수 있다.

실리콘 나노와이어(SiNW)는 기상-액상-고상 성장(VLS growth)[1], 화학적 또는 물리적 증착법[2], 또는 전자빔 증착법[3]에 의해 제조 될 수 있다. 이러한 방법들은 쉽게 접근할 수 있고 잘 조절되지만 위험한 실리콘 전구체, 높은 온도, 복잡한 장비 및 기타 격렬한 조건을 필요로 하는 단점이 있다. Metal-Assisted Chemical Etching이 그 대안 중 하나로 기존의 식각 공정에 비해 간단하게 대면적의 실리콘 나노와이어(SiNW) 제작이 가능해졌다. 실리콘 웨이퍼 위에 금속 나노 파티클을 전기도금을 통해 형성시키고 이 파티클이 산화/환원 반응을 촉진시키는 촉매로 사용하는데 간단히 설명하면 표면에 도금된 은(Ag) 파티클과 실리콘계면에서 촉매현상으로 실리콘이 산화되게 된다. 이때 생성된 자유전자는 파티클과 용액계면으로 확산되어 H_2O_2 를 환원시킨다. 자유전자의 확산은 전기화학적 에너지 관점에서 볼 때 H_2O_2의 에너지레벨이 실리콘의 valance band 에너지 레벨보다 양성적이어서 전자가 이동하게 된다. 이때 Ag의 에너지레벨이 둘 사이에 위치함으로써 중간에서 다리역할을 해주게 된다. 한마디로 전자는 보다 양성적인 Ag의 레벨로 이동한 뒤 H_2O_2의

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

레벨까지 도달하게 된다. 이 과정에서 산화된 실리콘은 HF에 의해 식각되어 은 파티클이 점차 아래쪽으로 하강하게 된다. 그리고 파티클이 다시 실리콘계면을 만나게 되면 앞선 산화 과정이 반복되게 되어 연속적으로 단 방향 식각이 일어나게 된

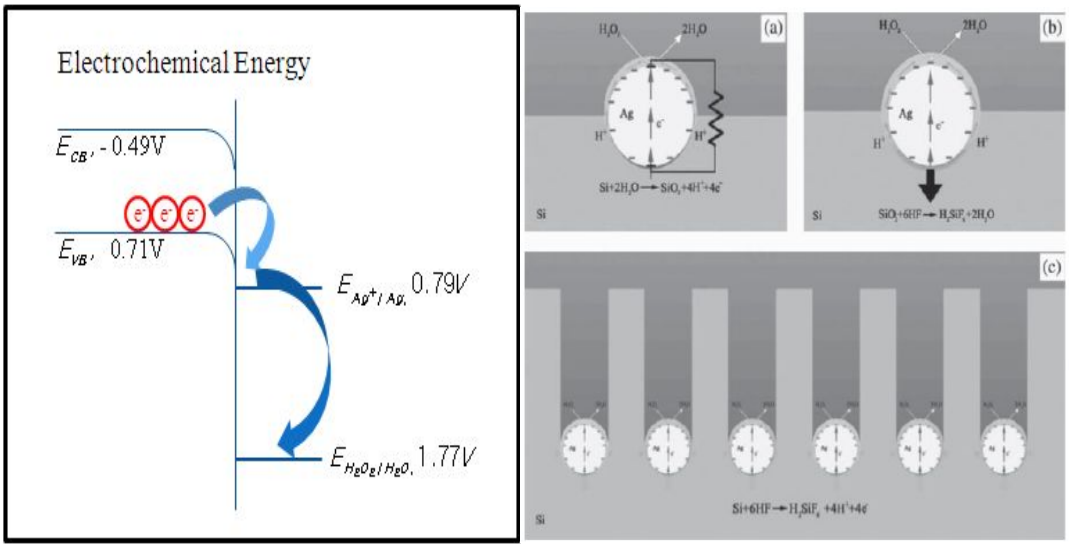


Figure 1. Electrochemical Energy Diagram and Catalytic-induced electrokinetics for autonomous Ag particle movement in bulk Si

다.[4] 더 나은 이해를 위해 Figure 1에 나타내었다. 이러한 방법은 다른 공정 기법에 비해 몇 가지 장점을 갖는다. 먼저 실리콘 나노와이어(SiNW)의 방향을 잘 조절할 수 있다는 점이고 두 번째로는 제작된 실리콘 나노와이어(SiNW)의 결정구조, 도핑 레벨 등이 처음 실리콘 기반 재료를 그대로 따르기 때문에 특성이 균일하다. 마지막으로 식각 용액과 시간을 조절하여 와이어의 길이, 두께 등을 자유롭게 조절할 수 있다. 하지만 금속 파티클의 분포나 크기를 제어하기 힘들다는 단점이 있다. 그래서 최근 Nanosphere lithography와 같은 공정과 융합한 공정이 개발되고 있다.[5] 결국, 실리콘 나노와이어(SiNW)의 형태는 유형, 도핑 레벨, 실리콘 웨이퍼의 방향, Etching 용액에서 Hydrogen peroxide의 농도, Etching 온도 및 시간

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

등의 여러 요인에 의해 영향을 받는다. 현재, 실리콘 나노와이어(SiNW)는 광전자, 포토닉스, 태양전지[6], 전계-효과 트랜지스터[7], 광 대역 통과필터, 화학 및 생물학적 센서 또는 약물 전달분야에서 다양한 응용을 위하여 실리콘 나노물질들의 개발 및 연구가 진행되고 있다.[8-15]

오래전부터 흑연(Graphite)을 구성하는 원자 하나 두께의 2차원 단위체인 그래핀을 물리적 또는 화학적인 방법으로 박리(Exfoliation) 하려는 시도가 있어 왔다. 그러나 층간 Van der waals 작용 때문에 적지 않은 박리에너지를 지불해야 하는 등의 제약 때문에, 대부분 두꺼운 복층(Multilayer) 그래핀으로 분리되고 그나마도 두루마리처럼 말리거나 불규칙하게 서로 접합되는 문제가 있었다. 이러한 문제점을 2004년에 영국 Geim 연구진에 의해서 접착용 테이프를 사용하는 단순한 기계적 박리 법으로 (이후 접착테이프법으로 칭함) 흑연에서 그래핀을 분리하여 이후 그래핀 연구의 장을 열게 되었다.[16] 하지만 이러한 흑연으로부터 그래핀 샘플을 대량으로 만들어 내는 것은 그래핀 층 사이의 강한 상호작용 때문에 쉬운 일이 아니다.[17] Aksay의 연구 보고에 따르면 그래핀은 여러 방법이 있겠지만 산화 흑연의 열적 팽창에 의해 얻을 수 있다고 한다.[18,19] 산화 흑연의 합성 방법은 크게 Modefied Hummers' method와 Hummers' method가 있다.[20] Table 1은 산화 흑연을 만드는 앞에서 언급한 두 가지 방법이다.

Modified Hummers' method	Hummers' method
Graphite (3 g) , H_2SO_4 (12 mL) $K_2S_2O_8$ (2.5 g), P_2O_5 (2.5 g)	Graphite (3 g), $NaNO_3$ (1.5 g), H_2SO_4 (75 mL)
80 ℃ 4.5 h	0 ℃ 2 h
Room Temperature Distilled water (500 mL) Overnight	$KMNO_4$ (9 g) 1 h stirring Room Temperature Distilled water (100 mL) 90 ℃
Wash and Filter	Distilled water (300 mL) 1 h 30 min 30% H_2O_2 (30 mL) Wash and Filter

Table 1. Processing - Synthesis of Graphite Oxide

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

이러한 산화 흑연은 hydroxyl, epoxy, carboxyl기 등이 층에 붙어 있기 때문에 층간 간격이 넓고 이것은 고온 열처리를 거치면 CO_2가 작용기 그룹으로부터 고온 분해되어 방출된다. 이때 CO_2가 빠져나오면서 증가된 압력이 그래핀 층을 밀어내어 박리(Exfoliation)시키게 되고 이 물질은 높은 전기 전도성을 가질 뿐 아니라 극성용매나 고분자와 친화력을 가지게 된다.[21]

그래핀은 탄소원자들 간의 공유결합을 통해 매우 높은 인장강도를 가지고 탄소의 동소체중의 하나인 탄소나노튜브는 원통형 구조를 가지고 있다. 일반적으로 금속이 비금속에 비해 열의 전달능력이 뛰어나지만 금속들이 자유전자들의 이동으로 열을 전달하는데 비해 그래핀과 탄소나노튜브는 탄소원자들 간의 공유결합 결정격자 자체를 열전달 매질로 사용하기 때문에 우수한 열전도율을 가진다. 그래핀은 견고성, 화학적인 안정성이 뛰어날 뿐만 아니라 터치센서, 태양전지 등에 사용되는 기존 투명전극 소재인 ITO의 대체소재와 높은 전하 이동도를 활용하여 고주파 소자용 반도체로 활용될 가능성이 높으며, 특히 그래핀이 갖고 있는 우수한 기계적 물성을 이용하여 OLED 디스플레이, 발열필름 등 플렉시블 전자소자에 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 무게 대비 넓은 표면적을 가지고 있어 초고용량 커패시터, 이차전지의 음극재료로의 활용도 기대되며, 이외에도 트랜지스터 및 센서 등 나노와이어와 같은 뛰어난 응용성 때문에 연구가 전 세계적으로 이루어지고 있고 국내에서도 이 분야 연구가 증가하고 있다.[22]

여러 가지 응용 분야 중 고성능 휴대용 전자장비와 전기자동차 등의 발전으로 기존의 리튬이차전지보다 용량, 안정성, 수명 등이 획기적으로 개선된 이차전지가 필요하게 되었다. 현재, 리튬 이차전지의 음극활물질로 안정성, 수명, 가격 등에서 경쟁력이 있는 흑연소재가 주로 사용되고 있지만 용량증가 측면에서 한계에 직면하고 있다. 특히, 전기자동차와 에너지저장용 전지 등에 요구되는 고용량 전지를 개발하기 위해서는 높은 이론 용량의 새로운 음극활물질 개발이 절실히 요구되고 있다. 여러 후보 중에서, 이론적으로 높은 용량을 갖고 있는 실리콘 나노와이어가 그 중 하나이다. 흑연과 달리, 실리콘의 초고용량은 실리콘이 전기화학적 합금 저장 작용을 한다는 사실에서 유래한다. 문제는 리튬이온의 거대한 양을 결합시키는 것은 아니나 다를까 용량에서 거대한 변화가 발생한다. 그리고 강렬한 격

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

자 변형을 수반하게 된다. 결과적으로, 입자들은 분쇄되고 전기 연결은 손실된다.[23] 실리콘의 높은 성능의 또 다른 실질적인 한계는 전극의 산화 환원 과정과 전자의 확산을 방해하는 반도체의 전하 수송으로부터 있다. 이론적으로, 전극 내의 전하 이동의 가속화 및 용량 변동을 수용하는 등의 몇 가지 방법들은 전지의 성능 향상에 대해 실현가능하다. 이러한 방법들은 서로 다른 탄소 전도성 물질을 추가하는 것을 나타낸다.(예를 들어, 카본 블랙[24], 흑연[25], 탄소나노튜브 , 그래핀, Si-C 합성물[26], 여러 나노 구조물 [나노입자, 나노와이어, 나노튜브, 박막, 나노 기공] 등이 있다. 전자 전도 관점에서 보면 높은 이동성을 가진 질량 없는 전하 캐리어의 그래핀(200,000 $cm^2V^{-1}S^{-1}$)은 잠재적으로 리튬-이온 배터리를 위한 궁극적인 전도성 첨가제이다.[27] 반면에, 실리콘 나노와이어는 용량의 변화를 수용할 수 있고 많은 빈 공간과 변형을 견디기 때문에 기계적 변형을 더 할 수 있다. 여기서, 음극 재료로서 다공질, 단결정 실리콘 나노와이어를 이용하여 리튬-이온 배터리의 가역 용량에 그래핀의 향상 효과를 기대한다.

본 실험에서는 Metal-Assisted Chemical Etching으로 제작한 실리콘 나노와이어와 흑연을 Hummers' method으로 산화 흑연을 만들고 Microwave range를 통해 Microwave-Exfoliated Graphene Oxide 파우더를 얻고 Pt 촉매를 이용하여 이 두 물질을 수소규소화 반응을 통해 Hybrimer 물질을 만들고 특성 분석을 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experiment Section

2.1. Generals

본 실험은 Standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 하에서 실행하였다. 실리콘 웨이퍼 <100> (P-type, boron-doped, 500 mm thick)를 사용하여 실리콘 나노와이어(SiNW)를 제작하였으며 HF(48 %), H_2O_2(30 %), $AgNO_3$ (>99.9 %)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 또한, 초음파분쇄기(5210R-DTH, Bransonic)를 이용하여 실리콘 나노와이어 파우더를 얻을 수 있었다. Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(MEGO) 합성은 Pristine graphite(powder, < 20 micron)를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 Ball-mill machine(PM100, Retsch)을 이용하여 볼밀을 진행하였고 $NaNO_3$, KMNO4는 Alfa asear에서 구입하였고 Oven(J-FM28, Jisico)을 통해 파우더를 건조시켰으며 Microwave range(RE-C21VB, Samsung)로 박리(Exfoliation)하였다. Silicon Nanowire Wrapped with Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(composite material)에 사용한 Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex(Pt^0•[CH_2=Ch(Me)SiO]$_4$, Pt catalyst)는 (주}다미폴리켐에서 구입하여 사용하였으며 제작과 합성에 사용한 Tetrahydrofuran(THF), Ethanol, Acetone, H_2SO_4, HNO_3, Distilled water는 OCI에서 구입하여 사용하였다. 용매들은 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of Silicon Nanowire(SiNW)(Compound 1)

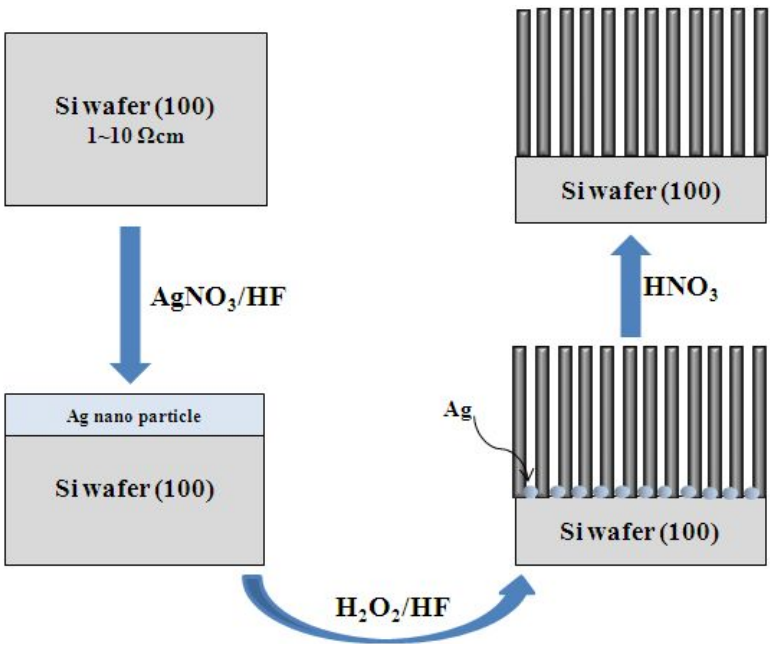
실리콘 나노와이어(SiNW) 제작방법은 Scheme 1에 간략히 표현하였다. 실리콘 웨이퍼 P-Type(1~10 Ω cm) <100>을 아세톤과 에탄올로 각각 2분간 세척을 실행한다. 그리고 실리콘 표면에 있는 산화 막을 제거해주기 위해서 Hydrofluoric acid(40 %) 용액에 잠깐 넣었다 빼준 후 다시 Hydrofluoric acid(2 %) 용액에 2분 동안 담가 놓은 뒤 증류수로 씻고 Ar 가스로 충분히 말려준다. 다음으로는 $AgNO_3$(0.08 M)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

수용액과 Hydrofluoric acid(5 M) 용액을 1:1 비율로 섞은 후 스핀코터를 이용하여 2500 RPM하에 6 ML를 30초 동안 실리콘 표면에 은 입자가 고르게 퍼질 수 있도록 한다. 코팅이 완료된 웨이퍼는 증류수로 세척 후 웨이퍼를 Hydrogen peroxide(30 %)와 Hydrofluoric acid(5 M)용액을 1:10 비율로 섞어 놓은 용기에 50분 동안 넣어놓고 Etching이 되고 있는지 확인한다. 그런 다음 웨이퍼에 있는 은 입자를 제거해주기 위해서 HNO_3(65%)에 15분 동안 담가 놓고 시간이 다 지나면 증류수로 세척을 해준 후 상온에서 말려준다. 본 실험을 하기 위해서 제작된 실리콘 나노와이어(SiNW)를 파우더로 얻기 위해 초음파 분쇄기를 사용하여 충분한 시간을 주어 실리콘 웨이퍼에서 나노와이어가 떼어 나오도록 해준다.

<Compound 1>



Scheme 1. Reaction scheme of Compound 1.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

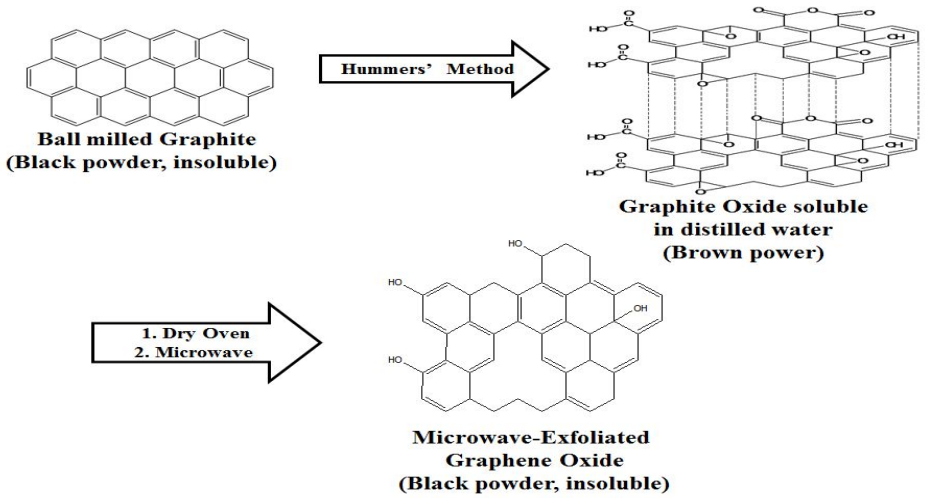
2.2.2. Synthesis of Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(MEGO)(Compound 2)

Microwave-Exfoliated Graphene Oxide 합성방법은 scheme 2에 보여주었다. 먼저 Graphite를 450 RPM, 12시간 동안 볼밀을 충분히 시키어 입자를 작고 고르게 해준다. 그 다음 Hummers' Method 방법으로 Graphite Oxide를 만드는데 자세한 방법은 볼밀 된 Graphite 3 g과 $NaNO_3$ 1.5 g, H_2SO_4 75 mL를 교반 하에 섞어준다. 이 혼합물은 얼음물이 담긴 용기로 0 ℃를 유지해주면서 2시간동안 교반을 시킨다. 그런 다음 $KMNO_4$ 9 g을 천천히 첨가해주고 다시 1시간 교반을 한다. 얼음물이 담긴 용기를 제거해주고 시간이 지나 혼합물이 상온이 되면 증류수 100 mL를 넣어주고 온도를 90 ℃까지 올려준다. 90 ℃가 되면 다시 증류수 300 mL를 넣고 1시간 30분 동안 교반을 계속한다. 혼합물이 mud brown 색으로 바뀌면 Hydrogen peroxide(30 %) 30 mL를 첨가하고 pH가 중성이 될 때 까지 뜨거운 증류수 3 L로 추가 희석시켜준다. 지금까지의 방법이 Hummers' method방법으로 Graphite Oxide를 얻을 수 있다. 이 Graphite Oxide의 증류수를 제거해주기위해서 필터를 해 준 후 오븐 150 ℃로 12 시간 건조 시켜준다. 그러면 파우더 Graphite Oxide를 얻을 수 있는데 이때 색깔은 검정색을 확인할 수 있다. 이 파우더를 Microwave range(700 W)에 넣어 1분 돌려주면 소리와 함께 박리된 Graphene Oxide 파우더를 얻을 수 있다. 이 파우더 또한 검정색이지만 Graphite Oxide 파우더에 비해 입자가 매우 고르고 가벼워서 쉽게 흩날리는 것을 확인 할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<Compound 2>



Scheme 2. Reaction scheme of Compound 2

2.2.3. Synthesis of Silicon Nanowire with Microwave-Exfoliated Graphene Oxide via Hydrosilylation(Hybrimer)(Compound 3)

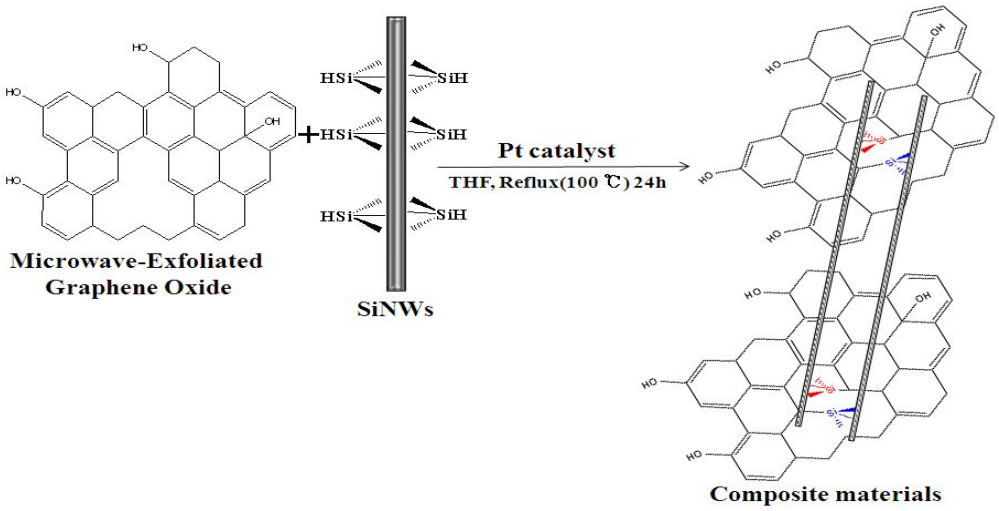
합성 방법은 Scheme 3번에 나타내었다. 1번에서 제작한 Silicon Nanowire를 웨이퍼 상에서 떼어 내어 Wire 자체만 파우더로 얻기 위하여 삼각 플라스크(100 mL) 안에 Distilled THF 30 mL와 웨이퍼를 넣어 초음파 분쇄기로 충분히 처리하여 준다. 이때 용액은 갈색이며 감압 하에 THF를 모두 제거하고 Silicon Nanowire 파우더를 얻을 수 있다. 수소규소화 반응을 위해 먼저 250 mL 가지달린 플라스크를 감압하여 공기를 제거 해 준 후 Ar 상태를 유지해주면서 Silicon Nanowire와 Microwave-Exfoliated Graphene Oxide를 무게비 10:1 비율로 각각 0.2 g, 0.02 g과 THF 60 mL를 Pt 촉매(Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex, Pt^{0}·

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[CH_2=CH(Me)SiO]$_4$)와 같이 첨가하고 100 ℃ 24시간동안 환류 교반 하였다. 반응이 끝나면 감압 하에 THF를 모두 제거해주면 검정색 파우더(Hybrimer)를 얻을 수 있다.

<Compound 3>



Scheme 3. Reaction scheme of Compound 3

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. measurements

실리콘 나노와이어(SiNW)와 Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(MEGO), 그리고 Composite material은 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4700, Hitachi)과 High-resolution transmission electron microscope(HRTEM, TECNAI F20, Philips)으로 이미지를 얻었으며, Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR, Nicolet model 5700) 스펙트럼은 diffuse reflectance(Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 측정하였다. Brunauer, Emmett and Teler(BET, ASAP 2020, Micromeritics ins)로 비표면적과 Pore 크기 분석을 하였으며 Raman spectrophotometer(NRS-5100, Jasco)를 이용하여 화학적 구조를 확인할 수 있었다. 또한, X-ray photoelectro spectroscopy(XPS, MULTILAB 2000 SYSTEM, Ssk)로 결합에너지를 통한 물질 분석을 하였다.

3.2. Characterization of Silicon Nanowire(SiNW)

Figure 2와 3은 FE-SEM 이미지를 얻은 것인데 나노와이어를 제작할 때 은 입자들을 어떠한 방법으로 웨이퍼 표면에 증착 하는 가에 따라 나노와이어 모양에 차이가 생긴다. Figure 2에서는 실리콘 웨이퍼를 $AgNO_3$ 수용액(0.08 M)과 HF(5 M) 를 1:1 비율로 섞은 용기에 60 초 동안 담근 후 H_2O_2(30 %) 와 HF(5 M) 1:10 비율로 Etching 한 이미지이고, Figure 3은 $AgNO_3$ 수용액(0.08 M)과 HF(5 M) 를 1:1 비율로 섞은 용액을 스핀코터를 이용하여 2500 RPM하에 6 mL, 30초 동안 은 입자를 고르게 증착시킨 후 Etching 한 이미지이다. 은 입자가 고르게 증착되었을 때 더 뚜렷하고 고른 와이어를 확인하였다. 깊이는 약 26 ㎛정도 이며 두께는 100~300 nm를 확인하였다.

Figure 4는 Etching이 끝난 후에 HNO_3로 은 입자를 제거하기 전 이미지로 은 입자를 통한 단 방향 식각을 확인할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 5는 HF와 H_2O_2 농도는 변하지 않고 $AgNO_3$ 농도만을 변화하여 나노와이어의 형태가 어떤 식으로 달라지는지 확인하기 위한 FE-SEM 이미지로 0.08 M과 0.04 M 일때 가장 이상적인 실리콘 나노와이어 형태를 얻을 수 있었다.

Figure 6은 실리콘 나노와이어 자체만을 웨이퍼 상에서 떼어 내어 파우더 형태로 얻기 위해 초음파 분쇄기를 통하여 얻은 실리콘 나노와이어 이미지이다.

Figure 7은 HRTEM 이미지로 (A)부터 (F)까지는 배율을 확대하여 실리콘 나노와이어의 표면까지 초접근하여 Pore의 존재를 확인할 수 있었고 (G)이미지는 실리콘 나노와이어 제작에 사용되었던 P-Type <100>면을 lattice pattern을 통하여 정사각형을 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

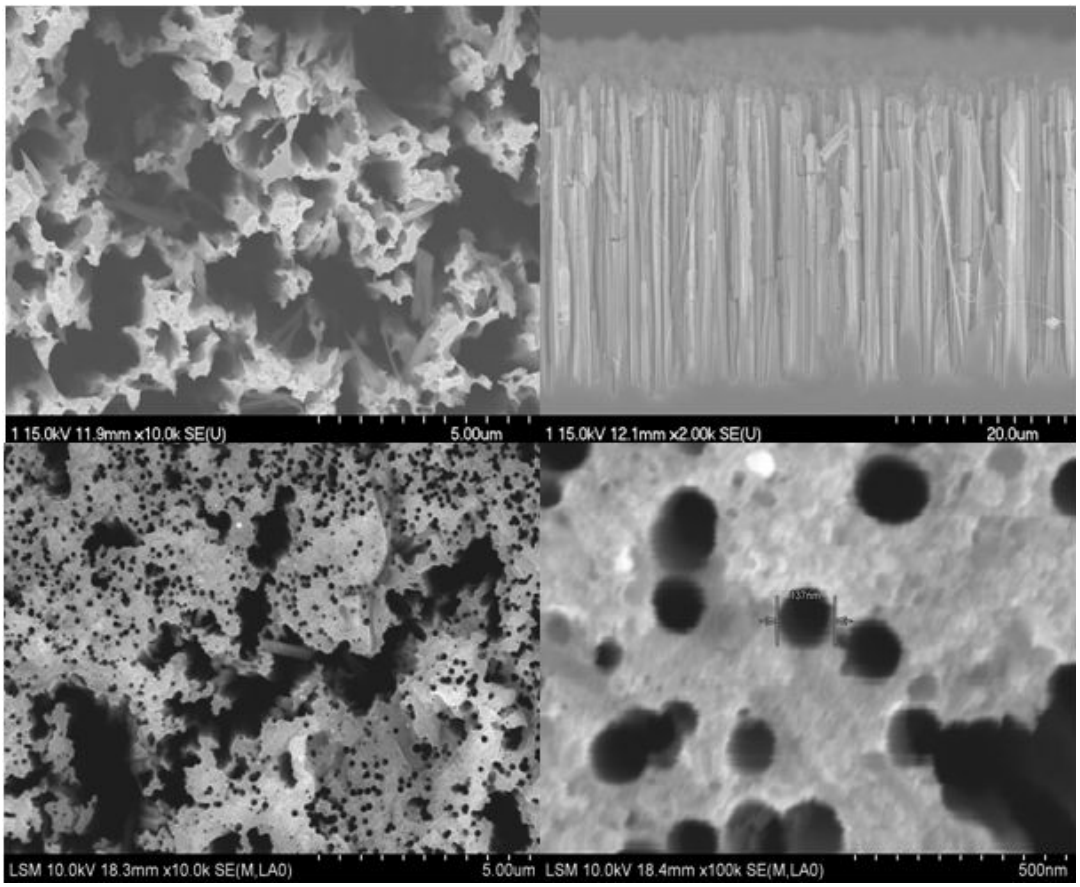


Figure 2. FE-SEM images of Silicon wafer surface by immersing for 60s

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

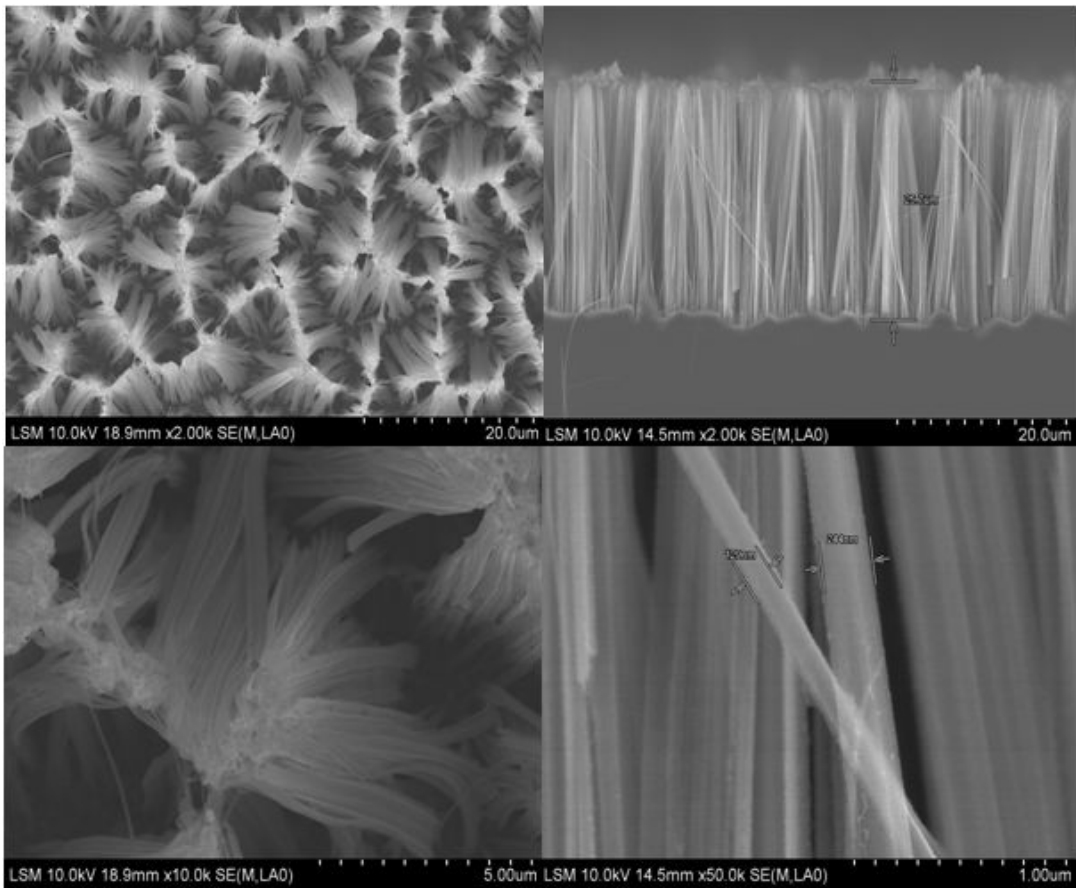


Figure 3. FE-SEM images of Silicon wafer surface by spincoating

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

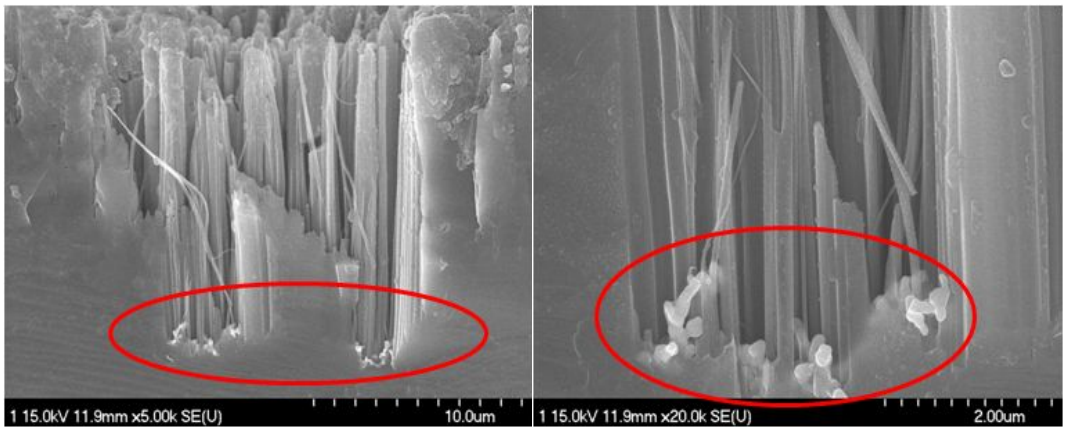


Figure 4. FE-SEM images of Before removing the Ag particles

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

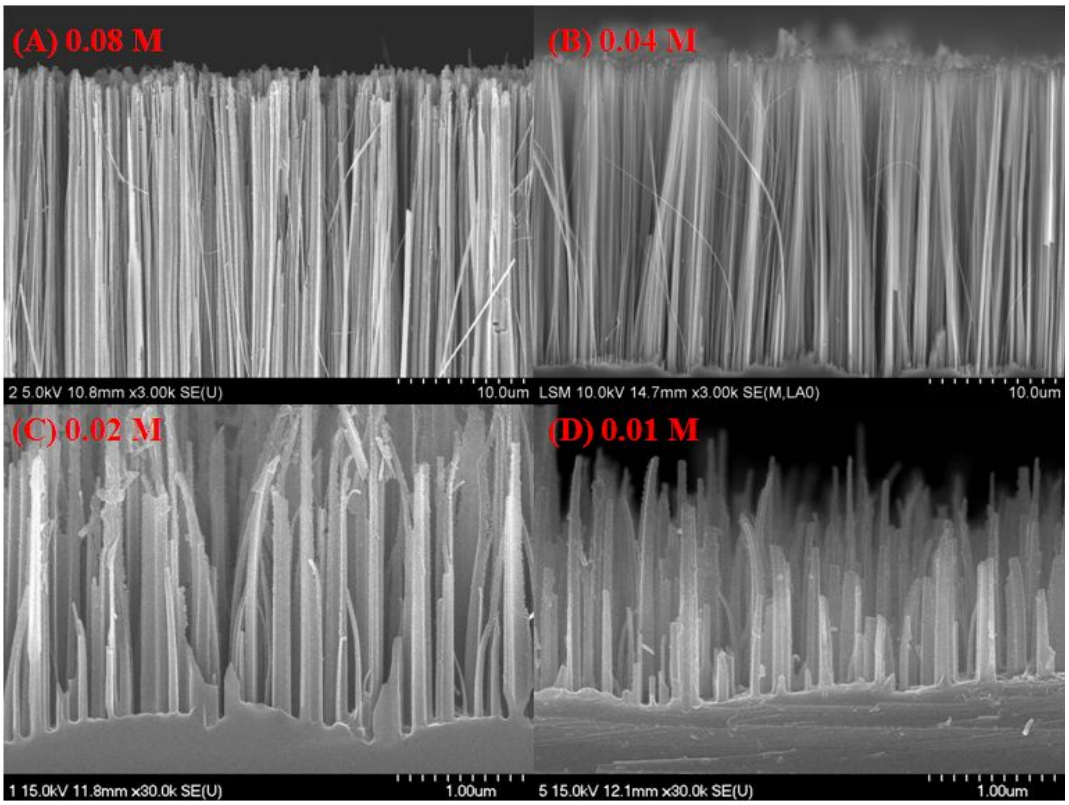


Figure 5. FE-SEM images of Silicon Nanowires according to the concentration

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

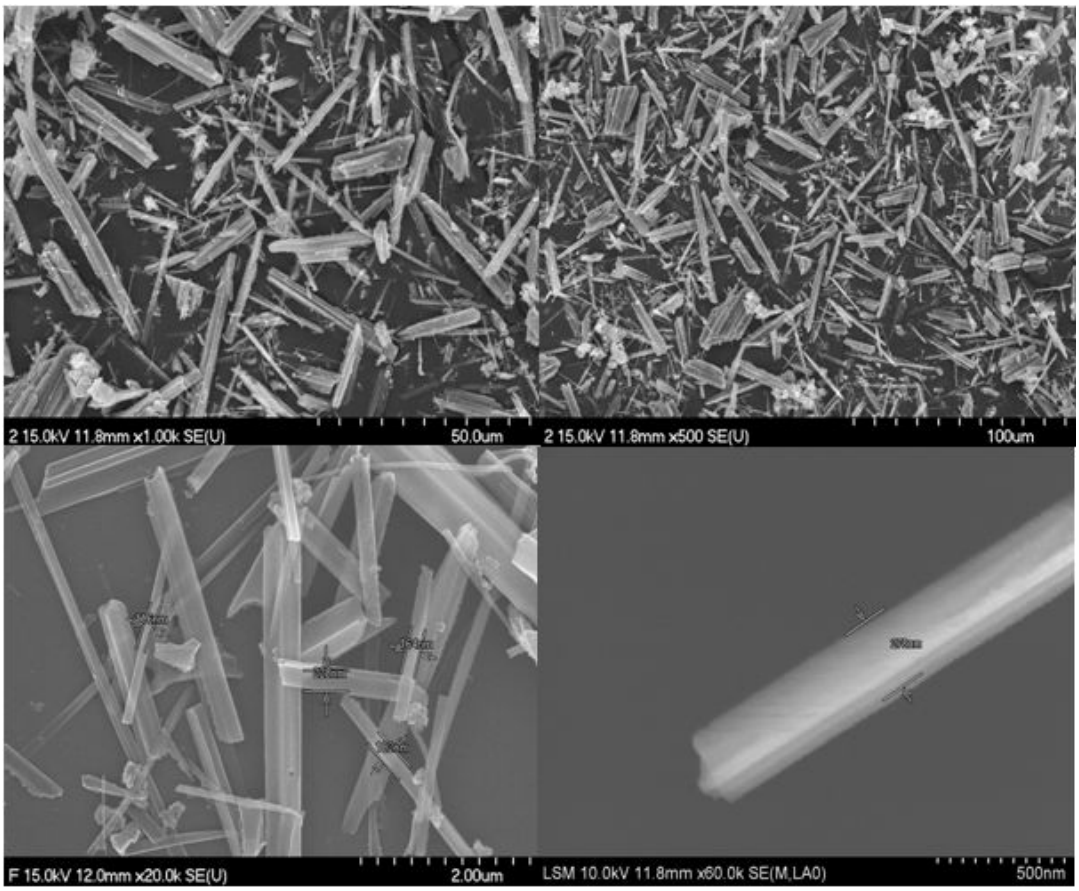


Figure 6. FE-SEM images of Silicon Nanowire by ultrasonic

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

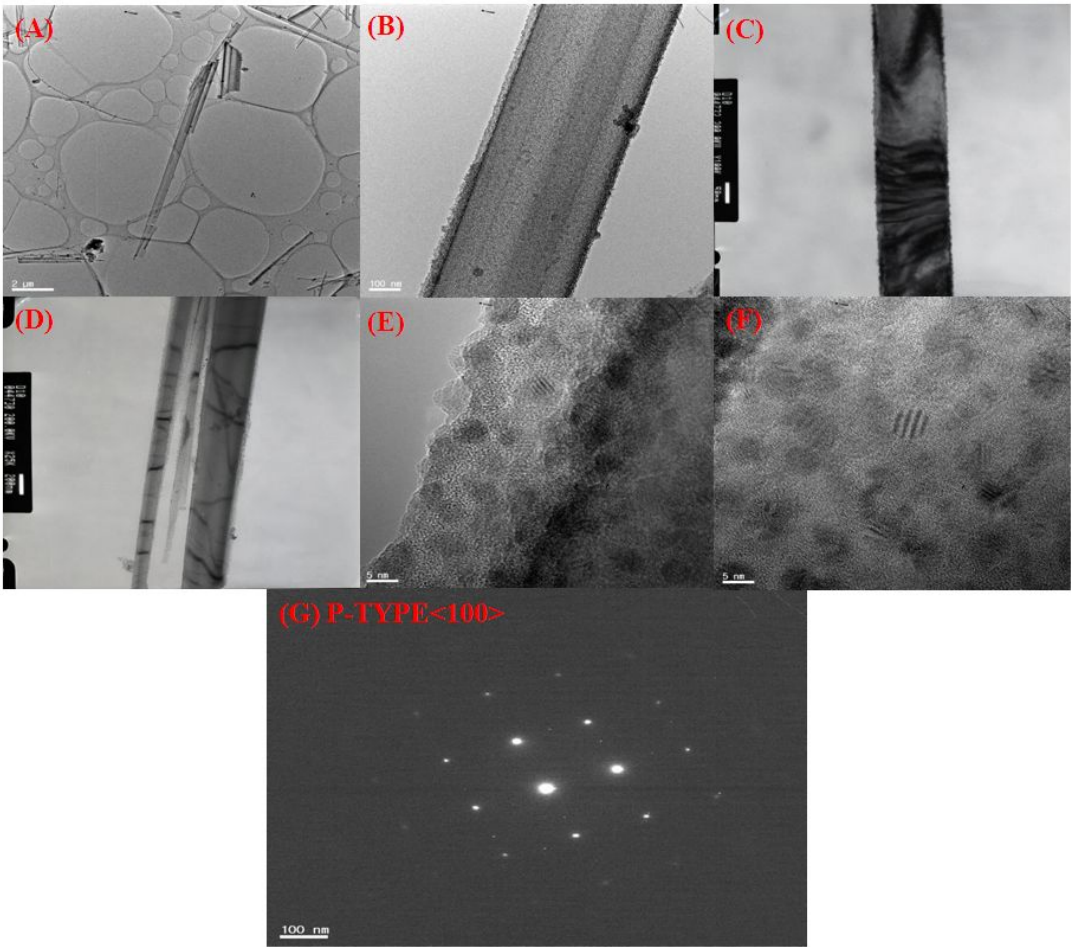


Figure 7. HRTEM images of Silicon Nanowire

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. Characterization of Microwave-Exfoliated Graphene Oxide(MEGO)

Figure 8은 FE-SEM 이미지로 (A) Graphite (B) MEGO을 관찰한 것으로 흑연의 층들이 겹겹이 불규칙하게 뭉쳐 있는 반면에 Microwave range를 이용하여 산화 흑연의 hydroxyl, epoxy, carboxyl 기 등을 고온 열처리를 거쳐 CO_2가 작용기 그룹으로부터 고운 분해되어 방출시키고 이때 CO_2가 빠져나오면서 증가된 압력으로 인해 그래핀 층들이 박리(Exfoliation)되는 것을 이미지를 통해 확인하였다.

Figure 9는 MEGO의 HRTEM 이미지로 그래핀을 이루는 탄소-탄소 육각 고리를 확인하였다.

Figure 10은 XPS spectra 데이터로 (A) Graphite Oxide와 (B) MEGO의 결합 에너지를 통하여 작용기 확인을 하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 286~289 eV = hydroxyl, epoxy, carboxyl 작용기들을 나타내는데 (A)에서는 이 작용기들이 많이 존재하는 것을 확인하였고 (B) 같은 경우는 Microwave range를 통한 박리(Exfoliation)로 인하여 carboxyl과 epoxy 작용기들이 제거되고 hydroxyl 그룹만 남는 것을 볼 수 있다. 또 다른 peak 284.5 eV는 sp^2 탄소 결합을 나타내고 C=C 이중결합 비율이 Graphite Oxide보다 carboxyl과 epoxy 작용기가 없는 MEGO가 더 큰 것을 확인할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

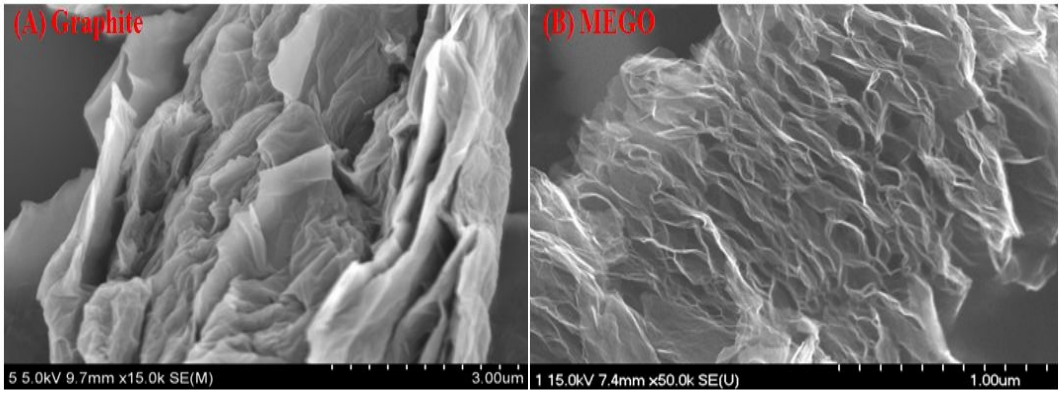


Figure 8. FE-SEM images of (A) Graphite and (B) MEGO

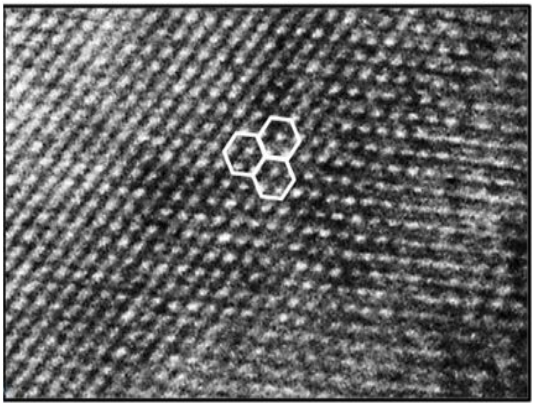


Figure 9. HRTEM images of MEGO

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

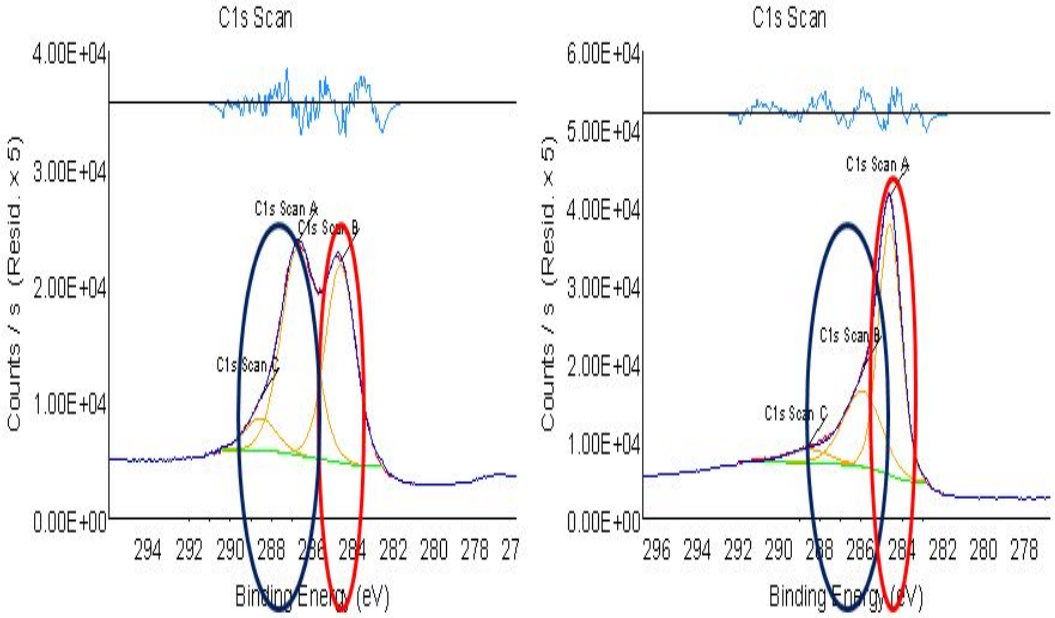


Figure 10. XPS spectra of (A) Graphite Oxide (B) MEGO

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.4. Characterization of SiNW-MEGO Hybrimer

Figure 11에서는 하이브리머의 FE-SEM 이미지를 통해 SiNW와 MEGO가 서로 콤포짓 된 것을 확인할 수 있었고 좀 더 고배율로 확인하기 위하여 HRTEM 이미지를 Figure 12에서처럼 얻었으며 EDS data를 통하여 성분 분석을 할 수 있었다. 성분 분석 결과 역시 탄소가 제일 많이 존재하였으며 그 다음 실리콘, 산소를 확인하였다.

Figure 13은 FT-IR spectra인데 실리콘 나노와이어의 Si-H 작용기(2100 cm^{-1})가 MEGO와 결합이 되면서 그 피크가 사라짐을 확인하여 반응이 간 것으로 분석하였다. 또한 OH group(3400 cm^{-1}), C=C 작용기(1600 cm^{-1}) G.O와 MEGO에서 확인 할 수 있었다.

Figure 14는 XPS 데이터로 Si-C의 결합에너지를 피크(282 eV, 101 eV)를 통하여 확인하였으며, C-O 피크를(285.81 eV, 532.32 eV) 확인하였다. 또한, C=C 피크를(284.37 eV) 확인하였다.

Figure 15 그래프는 MEGO와 SiNW-MEGO Hybrimer 두 물질을 분석한 결과 실리콘 고유의 피크를 500 cm^{-1} 에서 확인하였으며 그래핀의 D 밴드(1355 cm^{-1})와 G 밴드(1589 cm^{-1})를 확인할 수 있었다.

Figure 16은 SiNW-MEGO Hybrimer 물질의 평균 기공 크기가 Meso porous인 2~50 nm 크기임을 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

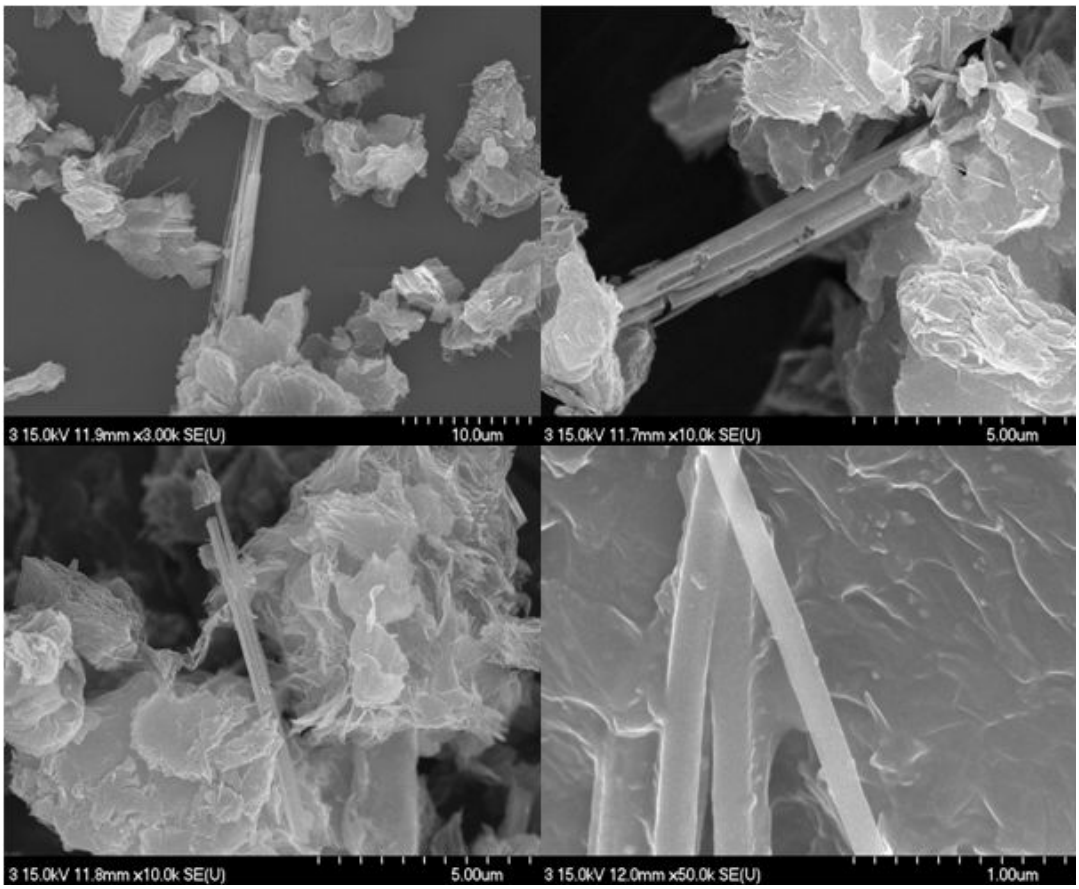
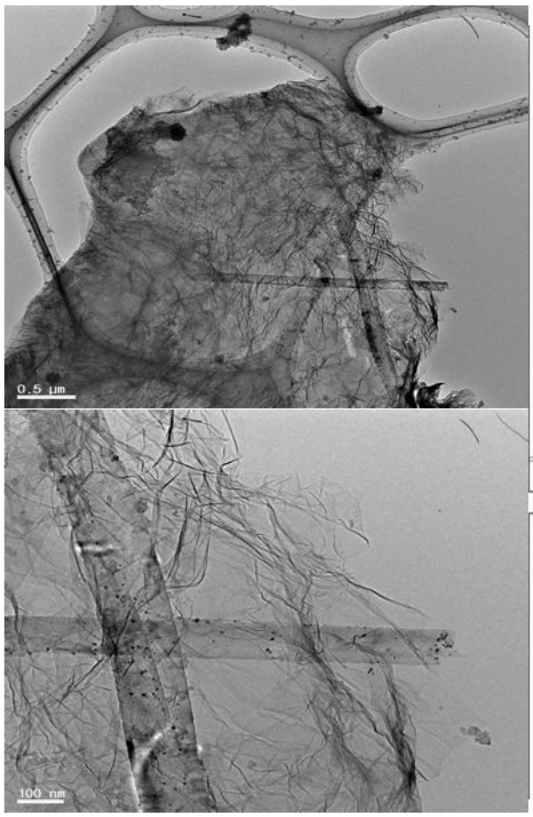
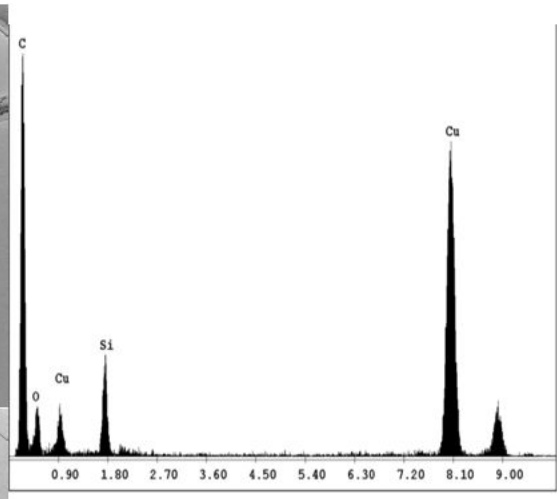


Figure 11. FE-SEM image of SiNW-MEGO Hybrimer

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY





Thin Apx
KAB Set : User, Elements

Element	Weight %	Atomic %
C K	68.7	80.3
O K	10.8	9.4
SiK	20.6	10.3
Total	100.0	100.0

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
C K	37.47	0.08	1.60	487.38
O K	5.87	0.10	4.11	61.10
SiK	11.23	0.53	3.06	21.24

Figure 12. **HRTEM images of SiNW-MEGO Hybrimer and EDS data**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

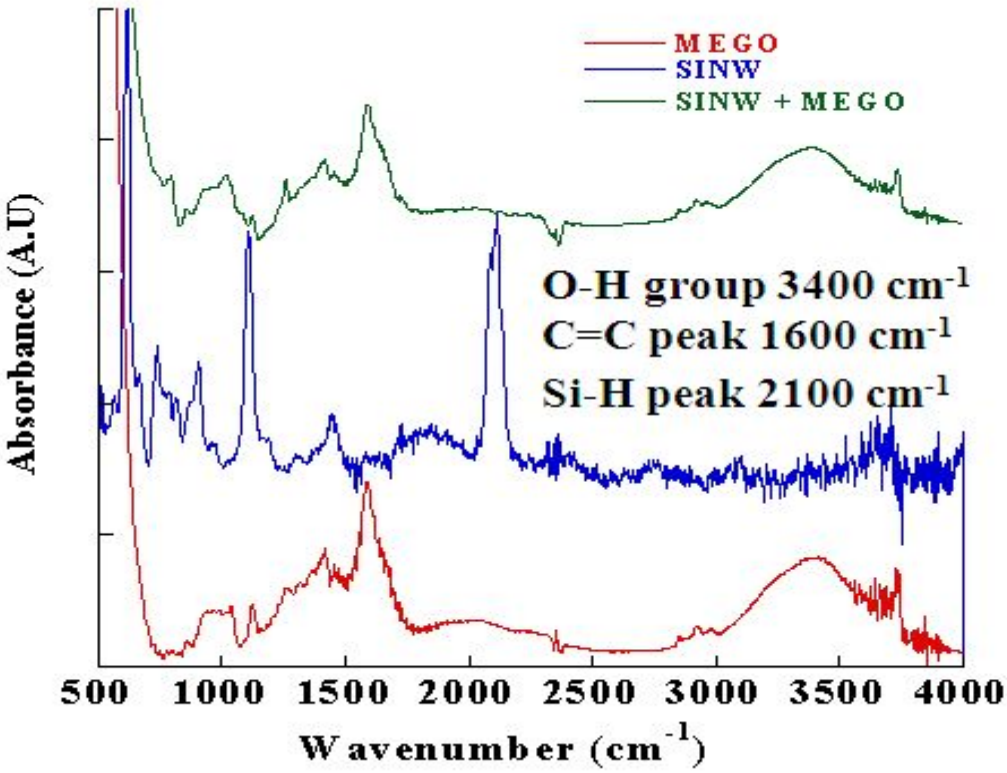


Figure 13. FT-IR spectra

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

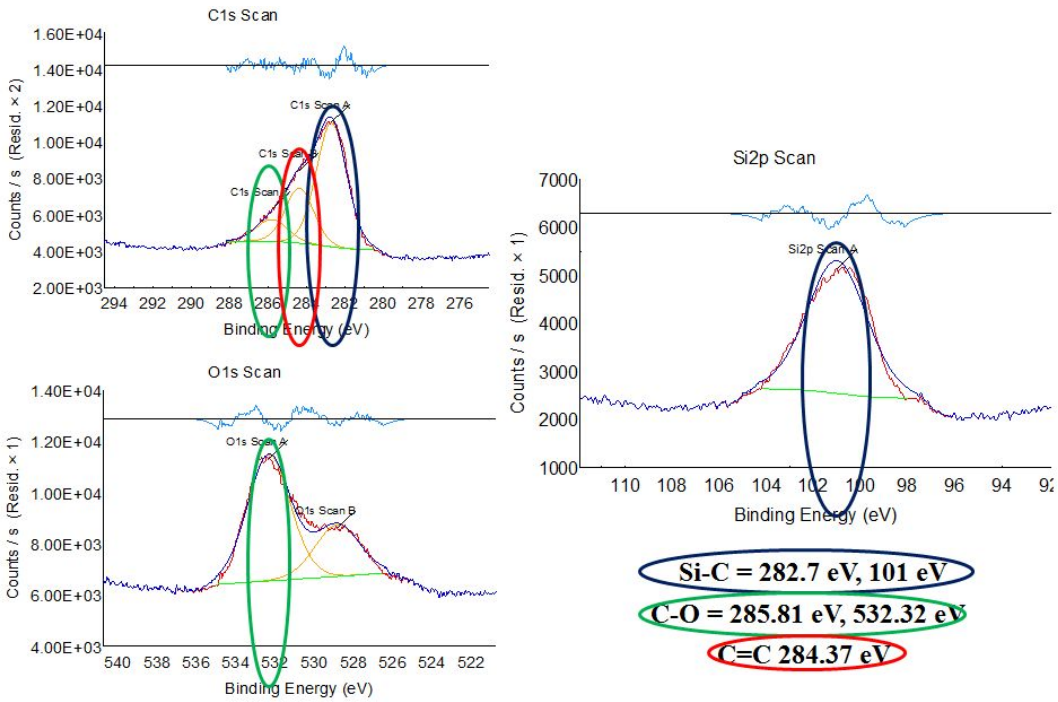


Figure 14. XPS spectra of **SiNW-MEGO Hybrimer**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

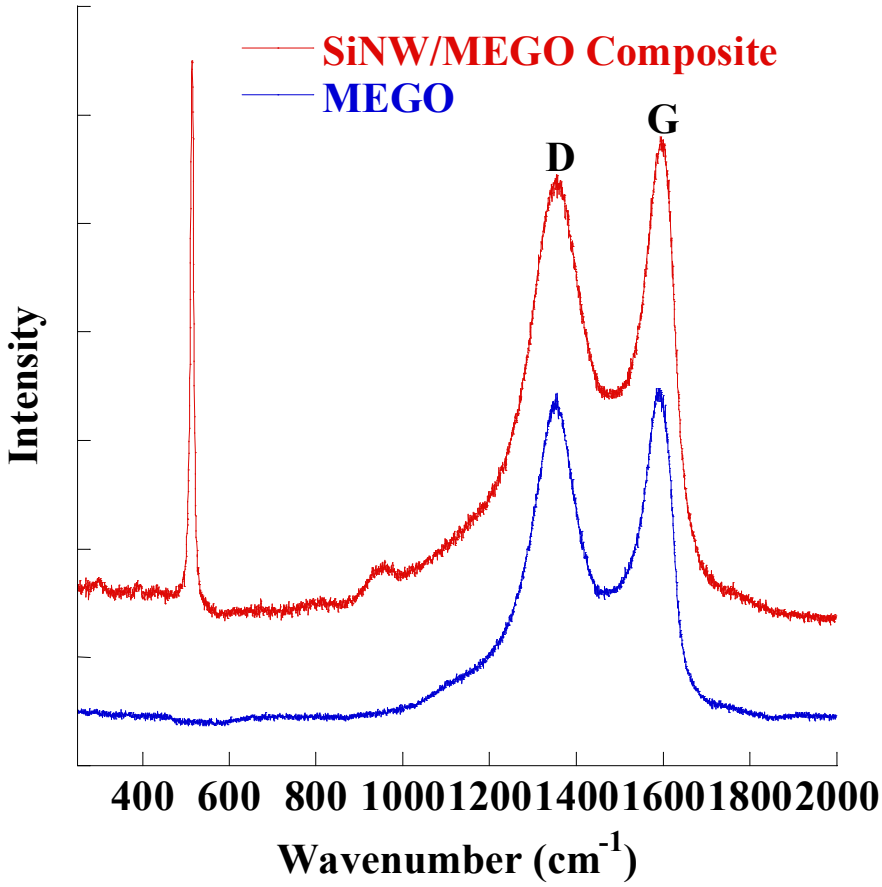


Figure 15. Raman Spectra

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

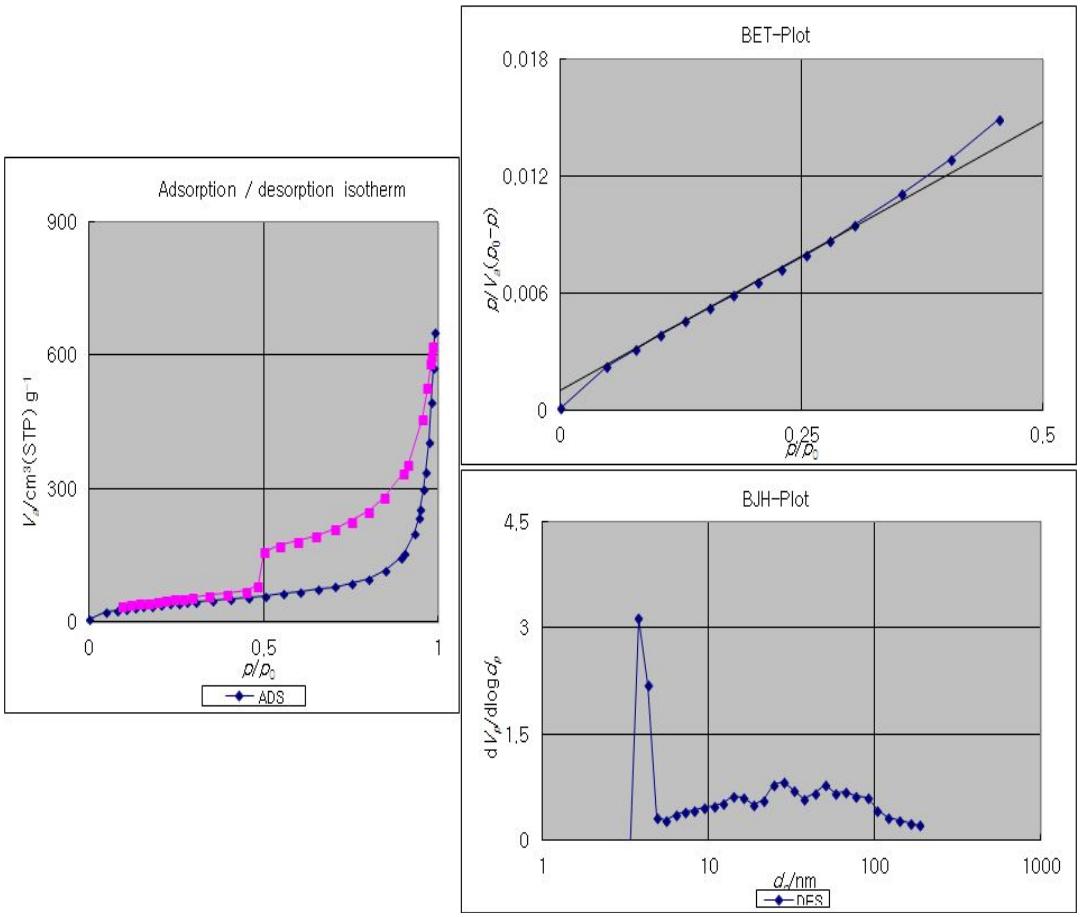


Figure 16. BET surface area and pore size of SiNW-MEGO Hybrimer

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

본 연구에서는 Metal-Assisted Chemical etching을 통하여 실리콘 나노와이어를 제작하고 FE-SEM, HRTEM을 통해 분석하였다. 그리고 Hummers' method로 graphite oxide을 만들고 Microwave range를 이용하여 박리된 graphene oxide를 합성하였고 FE-SEM, HRTEM 이미지를 얻고 XPS 데이터를 통해 graphite oxide와 박리된 graphene oxide 작용기 차이를 분석하였다. 최종 물질인 SiNW-MEGO composite material을 백금 촉매 하에 수소규소화 반응을 통하여 합성하였고 FE-SEM, HRTEM 이미지를 얻고 EDS를 통해 성분 분석을 하였으며, FT-IR, XPS, Raman spectra을 이용하여 작용기 확인 및 결합 에너지 분석을 하였다. 또한, BET 데이터를 통해서 SiNW-MEGO composite material의 평균 기공 크기가 Mesopore (2~50 nm) 임을 보여주었다. 이러한 분석을 통해 새로운 이차전지의 음극활물질 제조 방법을 확인하며 다양한 응용 가능성이 기대된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] R. S. Wagner and W. C. Ellis *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964).

[2] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, and U. Gosele *Nat. Nanotechnol.* 1, 186 (2006).

[3] S. H. Oh, K. van Benthem, S. I. Molina, A. Y. Borisevich, W. Luo, P. Werner, N. D. Zakharov, D. Kumar, S. T. Pantelides, and S. J, Pennycook *Nano Lett.* 8, 1016 (2008).

[4] Kuiqing Peng, Aijiang Lu, Ruiqin Zhang, and Shuit-Tong Lee *Adv. Funct. Mater.* 18, 3026-3035 (2008).

[5] Alan Colli, Andrea Fasoli, Simone Pisana, Yongqing Fu, Paul Beecher, William I. Milne, and Andrea C. Ferrari *Nano Lett.* 8, 1358-1362 (2008).

[6] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber *Nature.* 409, 66 (2001).

[7] S. Koo, Q. Li, M. D. Edelstein, C. A. Richter, and E. M. Vogel *Nano Lett.* 5, 2519 (2005).

[8] Y. Koh, J. Park, J. Kim, S. Jang, H.-G. Woo, and H. Sohn *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3590 (2010).

[9] S. Jang, J. Kim, Y. Koh, Y. C. Ko, H.-G. Woo, and H. Sohn *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, 4049 (2007).

[10] S. Jang, Y. Koh, J. Kim, J. Park, C. Park, S. J. Kim, S. Cho, Y. C. Ko, and H. Sohn *Mater. Lett.* 62, 552 (2008).

[11] C. Park, J. Kim, S. Jang, H.-G. Woo, Y. C. Ko, and H. Sohn *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3375 (2010).

[12] S. G. Kim, S. Kim, Y. C. Ko, S. Cho, and H. Sohn *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 313, 398 (2008).

[13] Y. Koh, S. Jang, J. Kim, S. Kim, Y. C. Ko, S. Cho, and H. Sohn *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 313, 328 (2008).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

[14] J.-K. Choi, S. Jang, H. Sohn, and H.-D. Jeong *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17894 (2009).

[15] S.G. Lee, Y. Koh, S. Jang, J. Kim, H.-G. Woo, S. Kim, and H. Sohn *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 3266 (2010).

[16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov *SCIENCE.* 306, 666-669 (2004).

[17] Sandip Niyogi, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Jared L. McWilliams, Mark A. Hamon, and Robert C. Haddon *J. AM. CHEM. SOC.* 128, 7720-7721 (2006).

[18] Hannes C. Schniepp, Je-Luen Li, Michael J. McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, Douglas H. Adamson, Robert K. Prud' 'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville, and Ilhan A Aksay *J. Phys. Chem. B.* 110, 8535-8539 (2006).

[19] Michael J. McAllister, Je-Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Ahmed A. Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L. Milius, Roberto Car, Robert K. Prud' 'homme, and Ilhan A. Aksay *Chem. Mater.* 19, 4396-4404 (2007).

[20] Yuxi Xu, Hua Bai, Gewu Lu, Chun Li, and Gaoquan Shi *J. AM. CHEM. SOC.* 130, 5856-5857 (2008).

[21] Konstantin N. Kudin, Bulent Ozbas, Hannes C. Schniepp, Robert K. Prud' 'homme, Ilhan A. Aksay, and Roberto Car *Nano Lett.* 8, 36-41 (2008).

[22] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov *Science.* 306, 666 (2004).

[23] Kasavajjula, U. Wang, C. S. Appleby, and A. J *J. Power Sources.* 163, 1003-1039 (2007).

[24] Li, H. Huang, X. J. Chen, L. Q. Wu, Z. G. Liang, and Y. *Electrochem. Solid State Lett.* 2, 547-549 (1999).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[25] Wei-Ren Liua, Zheng-Zao Guob, Wen-Shiue Younga, Deng-Tswen Shiehb, Hung-Chun Wub, Mo-Hua Yangb, and Nae-Lih Wua *Power Sources.* 140, 139-144 (2005).

[26] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, and G. Yushin *Nature Materials* 9. 353-358 (2010).

[27] Song-Lin Li, Hisao Miyazaki, Hidefumi Hiura,a, Chuan Liu, and Kazuhito Tsukagoshi *MRS Bull.* 35, 289-295 (2010).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의 글

학, 석사 연계과정을 통해 연구를 진행하다 보니 벌써 졸업 논문을 발표하는 시간이 되었습니다. 먼저 지금까지 부족한 저를 가르쳐주시고 이끌어주시는 저의 지도교수님이신 손홍래 교수님께 너무 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 또한 학부 및 석사과정 때 저를 가르쳐주신 고문주 교수님, 이범규 교수님, 류설 교수님, 이종대 교수님, 임종국 교수님 그리고 김호중 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 실험을 하면서 많은 조언을 해주셨던 성기형, 보민이형, 성용이형 감사합니다. 또한 같이 석사과정을 함께 한 졸업한 성룡이형, 성웅이형 그리고 대학원 동기들 성은이형, 상수형, 기루, 지훈, 강빈, 종준 그리고 대학원 후배들 보미나, 대윤, 미애 그리고 주천이에게 감사하고 고맙다는 말을 전합니다. 많이 부족하지만 앞으로도 노력하고 발전하는 모습 보여드리겠습니다. 감사합니다.

Collection @ chosun